

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-009223

(43)Date of publication of application : 19.01.1993

(51)Int.Cl.

C08F 32/08

C08F 10/02

C08F 32/02

(21)Application number : 04-040980

(71)Applicant : HOECHST AG

(22)Date of filing : 27.02.1992

(72)Inventor : BREKNER MICHAEL-JOACHIM
OSAN FRANK

(30)Priority

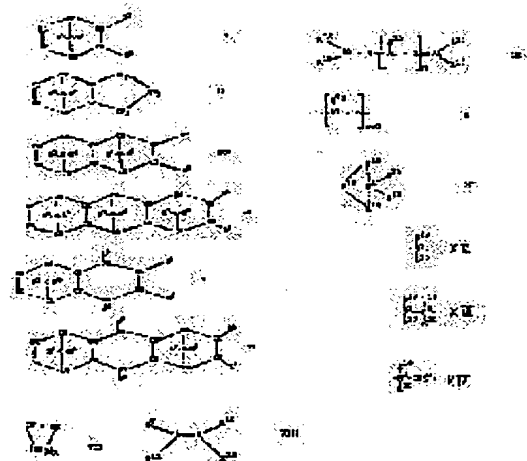
Priority number : 91 4106107 Priority date : 27.02.1991 Priority country : DE

(54) CYCLOOLEFIN (CO)POLYMER WITH NARROW MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION AND PREPARATION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To narrow molecular weight distribution by polymerizing a specified monomer, a cycloolefin, and a noncyclic 1-olefin.

CONSTITUTION: A mixture of 0.1-100 wt.% monomer of formulas I-VI (R1-8 are H, 1-8C alkyl), 0-99.9 wt.% cycloolefin of formula VII (n is 2-10), and 0-99.9 wt.% noncyclic 1-olefin of formula VIII (R9-12 are R1) is polymerized in the presence of a catalyst comprising alminoxane of formula IX and/or formula X (R13 is 1-6C alkyl, phenyl benzyl; n is 0-50) and metallocene of formula XI [M1 is Ti, Zr, Hf, Nb, Ta; R14-15 are H, halogen, 1-10C alkyl, etc.; R16-17 are each a monocyclic or polycyclic hydrocarbon residue which can form a sandwich structure with central atom M1; R18 is formula XII-XIV, etc., [R19-21 are each H, halogen, 1-10C (fluoro)alkyl, etc.; M2 is Ge, Sn]] at 0.01-4 bar and -78-150°C, and the polymerization is stopped when Mw/Mn becomes below 2.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.02.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 25.05.2001

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

* NOTICES *

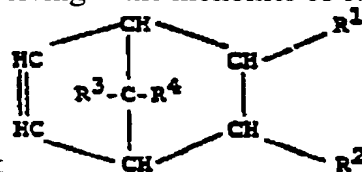
JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

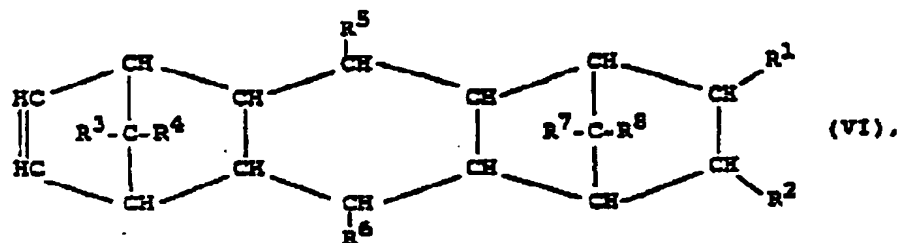
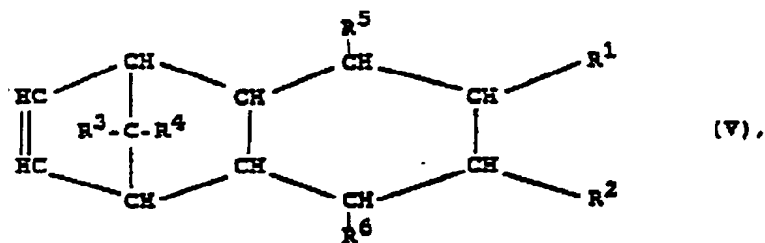
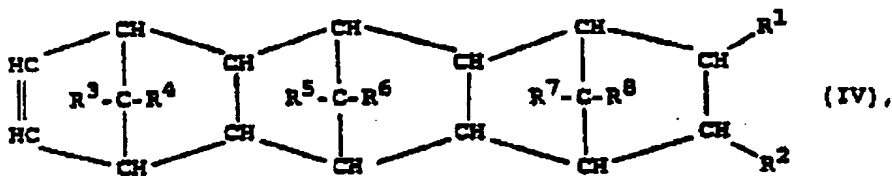
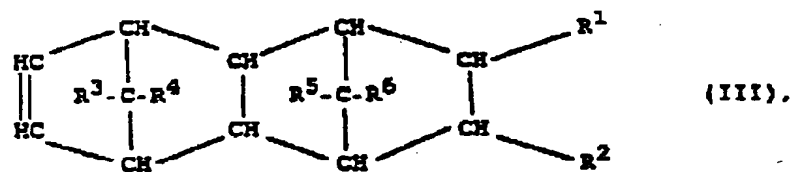
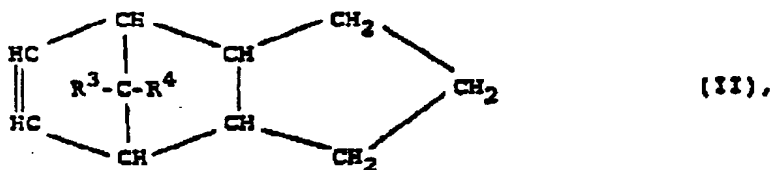
CLAIMS

[Claim(s)]

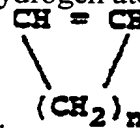
[Claim 1] the process of the cycloolefin polymer or copolymer which has narrow molecular weight distribution (Mw/Mn) -- setting -- the monomer whole quantity -- receiving -- the monomer of 0.1 to 100% of the weight of the



formulas I, II, III, IV, V, and VI -- even if few -- one sort



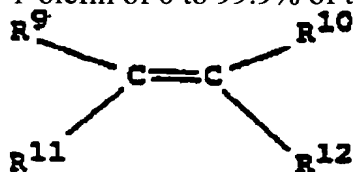
It is the cycloolefin of 0 to 99.9% of the weight of the formula VII to (the equal radical in a formula and a formula which is equal as for R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, and R8, or differ, is a hydrogen atom or a C1-C8-alkyl group, and is



(VII),

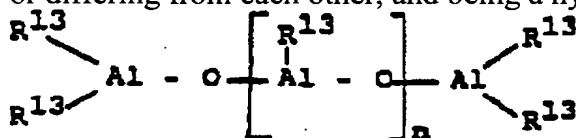
different may have different semantics), and the monomer whole quantity.

(n being the numeric value of 2-10 among a formula), and the monomer whole quantity -- receiving -- the non-ring type 1-olefin of 0 to 99.9% of the weight of the formula VIII -- even if few -- one sort

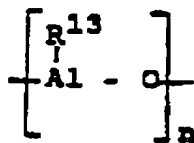


(VIII),

It is 0.01 - 64 bars in the temperature of -78 to 150 degrees C, and pressure about (R9, R10, R11, and R12 being equal, or differing from each other, and being a hydrogen atom or a C1-C8-alkyl group among a formula), and is Formula IX.



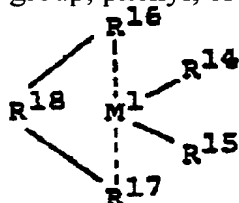
(IX)



(X).

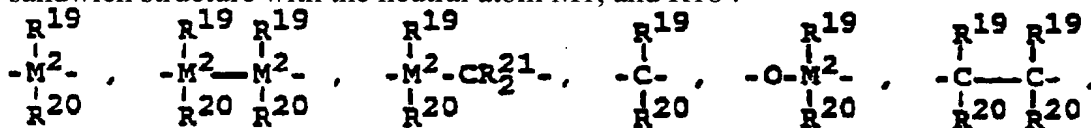
[Per linear thing] and/or Formula X

The aluminoxane [per thing of a ring type] (R13 in Formulas IX and X is equal, or it differs, and is a C1-C6-alkyl group, phenyl, or benzyl, and n is the integer of 0-50), and the metallocene of Formula XI



(XI)

(M1 is titanium, a zirconium, a hafnium, vanadium, niobium, or a tantalum among a formula.) R14 and R15 are equal, or differ. A hydrogen atom, a halogen atom, A C1-C10-alkyl group, a C1-C10-alkoxy group, a C6-C10-aryl group, A C6-C10-aryloxy group, a C2-C10-alkenyl radical, a C7-C40-arylated alkyl radical, It is a C7-C40-alkyl aryl radical or a C8-C40-aryl alkenyl radical, R16 and R17 are the monocycle types or polynuclear hydrocarbon residue which may form sandwich structure with the neutral atom M1, and R18.



= BR19, AlR19, -germanium-, -Sn-, -O-, -S-, =SO, = It is SO2, =NR19, =CO, =PR19, or =P(O) R19. In these formulas, R19, R20, and R21 are equal, or it differs. A hydrogen atom, a halogen atom, a C1-C10-alkyl group, a C1-C10-Fluor alkyl group, A C6-C10-Fluor aryl group, a C6-C10-aryl group, a C1-C10-alkoxy group, A C2-C10-alkenyl radical, a C7-C40-arylated alkyl radical, It is a C8-C40-aryl alkenyl radical or a C7-C40-alkyl aryl radical, or M2 is [R19, R20, or R19 and R21 form a ring with the atom which has connected them, respectively, and] silicon, germanium, or tin. since -- the approach of consisting of suspending a polymerization, when a polymerization is carried out to the bottom of existence of the becoming catalyst and it is set to Mw/Mn<2 in that case.

[Claim 2] The approach according to claim 1 of suspending a polymerization, when set to $M_w/M_n < 1.7$.

[Claim 3] The approach according to claim 1 or 2 of suspending a polymerization, when set to $M_w/M_n < 1.4$.

[Claim 4] The cycloolefin polymer or copolymer which can be manufactured by the approach of a publication to either of claims 1-3.

[Claim 5] The molding article manufactured from a cycloolefin polymer or a copolymer according to claim 4.

[Claim 6] The polymer blend containing a cycloolefin polymer or a copolymer according to claim 4.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001] Ring breakage does not happen about the process of the homopolymer of a polycyclic type olefin or copolymer which has molecular weight distribution with mainly very narrow this invention in that case.

[0002] Carrying out the polymerization of the polycyclic type olefin according to various kinds of TSUIGURA catalysts, and dealing in it is known. According to a catalyst, a polymerization is performed with the cleavage (refer to the Europe patent application public presentation 156 464th and a No. 283 164 specification) of ring breakage (refer to United States patent 4 178th sNo. 424 specification) or a double bond.

[0003] The fault of ring opening polymerization is that this may bring [the polymer obtained] about bridge formation of a chain including a double bond, therefore the workability of the ingredient by extrusion or injection molding is restricted considerably.

[0004] In the case of a ring type olefin, the polymerization accompanied by the cleavage of a double bond has a comparatively low rate of polymerization (reaction rate).

[0005] When processing a polymer with injection molding, or when extending a polymer filament, the thing narrow as much as possible of the molecular weight distribution of a polymer is very advantageous.

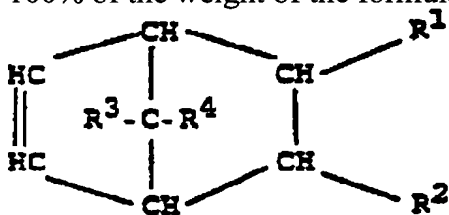
[0006] It is known that the molecular weight distribution attained in radical polymerization and a classic TSUIGURA polymerization are large. That is, Mw/Mn is more remarkably [than 2] large. Molecular-weight-distribution Mw/Mn=2 can be attained in the polymerization of an olefin performed using a metallocene catalyst. However, it is thought by the special application (for example, precision injection molding) that narrower molecular weight distribution are desirable.

[0007] Therefore, the purpose of this invention is manufacturing the poly cycloolefin and cycloolefin copolymer which have the narrowest possible molecular weight distribution by the most direct possible approach.

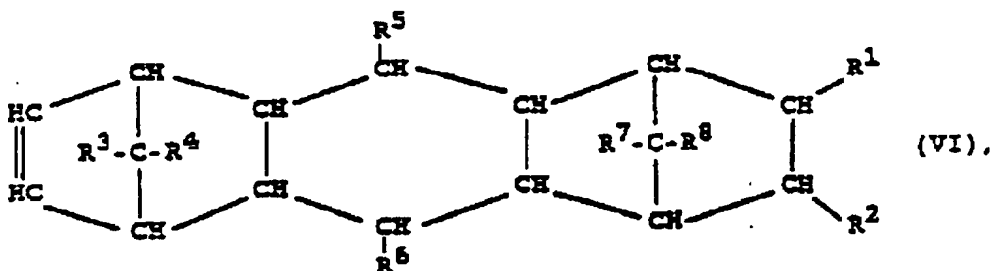
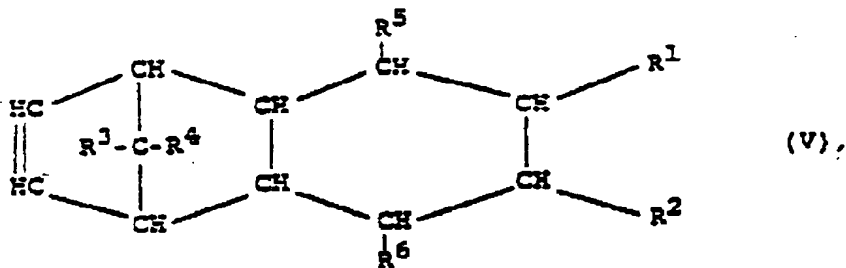
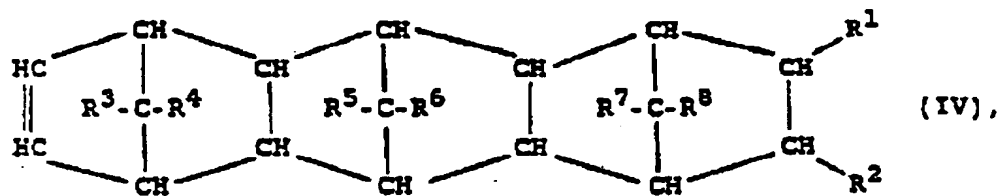
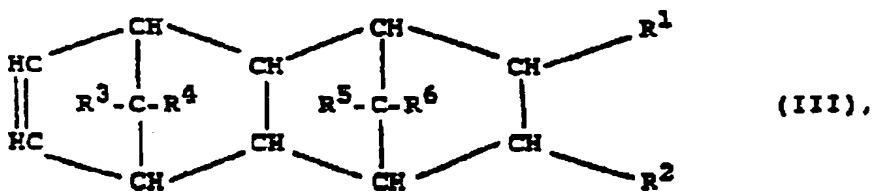
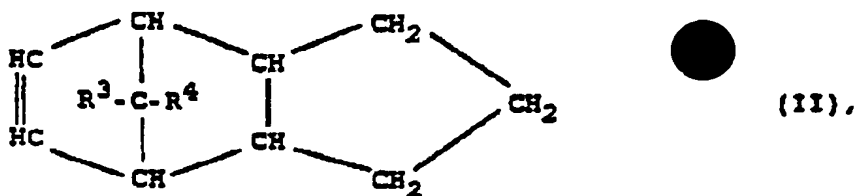
[0008] using a specific metallocene catalyst, combining specific polymerization conditions, for example, concentration, and temperature also unexpectedly -- moreover, it was found out by choosing specific polymerization time amount especially that the poly cycloolefin and cycloolefin copolymer which have the molecular weight distribution of Mw/Mn<2 are obtained.

[0009] Since distribution of Mw/Mn=2 was the highest altogether in theoretical processing of a TSUIGURA polymerization in which it is reported until now, this knowledge was very unexpected. Molecular weight distribution narrower than this which was found out by this invention show that a polymerization happens in a format extremely similar to the living polymerization which takes lessons from the anionic polymerization of styrene and is known under most polymer chains being assembled over the whole polymerization time amount, i.e., a specific condition.

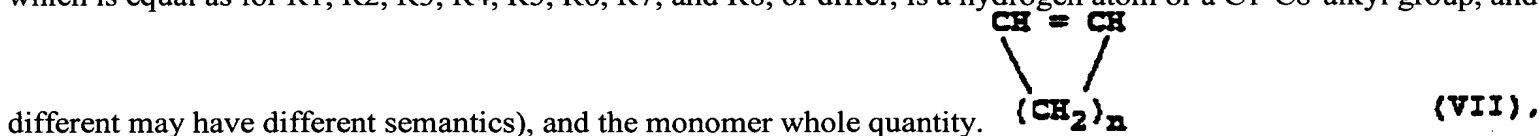
[0010] therefore, the process of the cycloolefin polymer or copolymer which has molecular weight distribution (Mw/Mn) with narrow this invention -- setting -- the monomer whole quantity -- receiving -- the monomer of 0.1 to 100% of the weight of the formulas I, II, III, IV, V, and VI -- even if few -- one sort



(I).

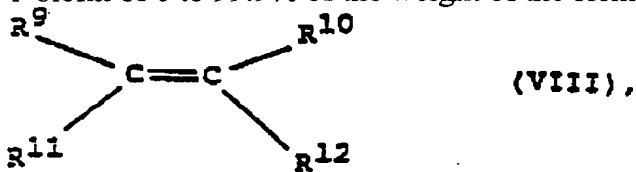


It is the cycloolefin of 0 to 99.9% of the weight of the formula VII to (the equal radical in a formula and a formula which is equal as for R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, and R8, or differ, is a hydrogen atom or a C1-C8-alkyl group, and is

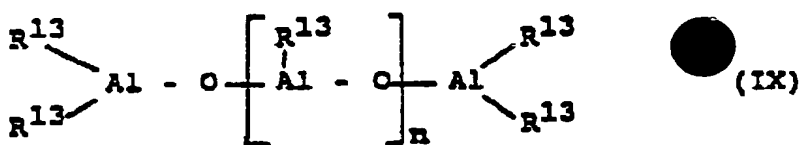


different may have different semantics), and the monomer whole quantity.

(n being the numeric value of 2-10 among a formula), and the monomer whole quantity -- receiving -- the non-ring type 1-olefin of 0 to 99.9% of the weight of the formula VIII -- even if few -- one sort

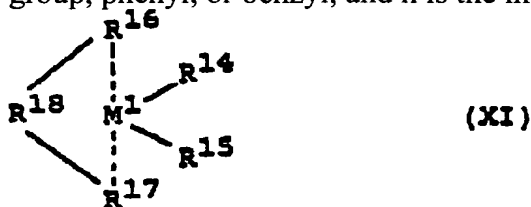


It is 0.01 - 64 bars in the temperature of -78 to 150 degrees C, and pressure about (R9, R10, R11, and R12 being equal, or differing from each other, and being a hydrogen atom or a C1-C8-alkyl group among a formula), and is Formula IX.

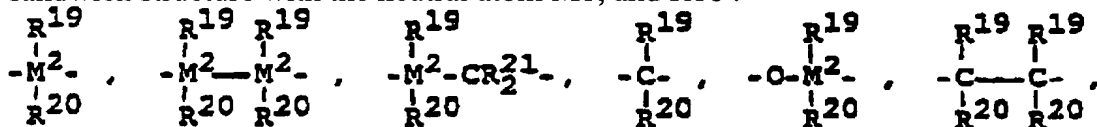


[Per linear thing] and/or Formula X

The aluminoxane [per thing of a ring type] (R¹³ in Formulas IX and X is equal, or it differs, and is a C₁-C₆-alkyl group, phenyl, or benzyl, and n is the integer of 0-50), and the metallocene of Formula XI



(M¹ is titanium, a zirconium, a hafnium, vanadium, niobium, or a tantalum among a formula.) R¹⁴ and R¹⁵ are equal, or differ. A hydrogen atom, a halogen atom, A C₁-C₁₀-alkyl group, a C₁-C₁₀-alkoxy group, a C₆-C₁₀-aryl group, A C₆-C₁₀-aryloxy group, a C₂-C₁₀-alkenyl radical, a C₇-C₄₀-arylated alkyl radical, It is a C₇-C₄₀-alkyl aryl radical or a C₈-C₄₀-aryl alkenyl radical, R¹⁶ and R¹⁷ are the monocycle types or polynuclear hydrocarbon residue which may form sandwich structure with the neutral atom M¹, and R¹⁸.



= BR¹⁹, AlR¹⁹, -germanium-, -Sn-, -O-, -S-, =SO, = It is SO₂, =NR¹⁹, =CO, =PR¹⁹, or =P(O) R¹⁹. In these formulas, R¹⁹, R²⁰, and R²¹ are equal, or it differs. A hydrogen atom, a halogen atom, a C₁-C₁₀-alkyl group, a C₁-C₁₀-Fluor alkyl group, A C₆-C₁₀-Fluor aryl group, a C₆-C₁₀-aryl group, a C₁-C₁₀-alkoxy group, A C₂-C₁₀-alkenyl radical, a C₇-C₄₀-arylated alkyl radical, [whether they are a C₈-C₄₀-aryl alkenyl radical or a C₇-C₄₀-alkyl aryl radical and] Or R¹⁹, R²⁰, or R¹⁹ and R²¹ form a ring with the atom which has connected them, respectively. And the polymerization of M² is carried out to the bottom of existence of the catalyst which consists of being silicon, germanium, or tin, and when set to Mw/Mn < 2 in that case, it is related with the approach of consisting of suspending a polymerization.

[0011] Alkyl is a straight chain or branched chain alkyl about this.

[0012] The monocycle type olefin VII may be permuted about the purpose of this invention (for example, alkyl or an aryl group).

[0013] The cycloolefin (j) polymer of Mw/Mn < 2 manufactured by this invention is new, and this invention also relates to these.

[0014] according to this invention approach -- the polycyclic type olefin of Formulas I, II, III, IV, V, or VI -- even if few, the polymerization of one sort of cycloolefins of Formulas I or III is carried out preferably. R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, and R⁸ in a formula are equal, or it differs, and it is a hydrogen atom or a C₁-C₈-alkyl group, and the equal radical in a different formula may have different semantics.

[0015] Suitably, the monocycle type olefin of Formula VII can also be used. n in a formula is the numeric value of 2-10. Other comonomers are the non-ring type 1-olefins of Formula VIII. R⁹, R¹⁰, R¹¹, and R¹² in a formula are equal, or differ from each other, and they are a hydrogen atom or a C₁-C₈-alkyl group. Ethylene or a propylene is desirable.

[0016] a polycyclic type olefin -- the copolymer of the thing of Formulas I and III and the non-ring type olefin of Formula VIII is especially preferably desirable.

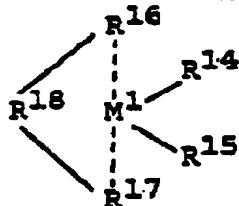
[0017] Especially desirable cycloolefins are norbornene and tetracyclo dodecen, and these may be permuted by (C₁-C₆)-alkyl. They copolymerize with ethylene preferably and especially; ethylene / norbornene copolymer are important for them.

[0018] A polycyclic type olefin (I-VI) is used in 0.1 to 100% of the weight of an amount to the whole quantity of a monomer, and a monocycle type olefin (VII) is used 10 to 99.9% of the weight of an amount to the whole quantity of a monomer.

[0019] The concentration of an opening-and-closing olefin is defined by the solubility of the opening-and-closing olefin in the reaction medium under the given pressure and the given temperature conditions.

[0020] A polycyclic type olefin, a monocycle type olefin, and an opening-and-closing olefin also mean the mixture of the olefin of two or more specific classes. This means that three components and a multicomponent copolymer can also be manufactured by this invention approach besides a polycyclic type homopolymer and 2 component copolymer. The copolymer of Cycloolefin VII and the non-ring type olefin VIII is also advantageously obtained by the aforementioned this invention approach. The desirable cycloolefin VII is cyclopentene and this may be permuted.

[0021] The catalyst used for this invention approach consists of a metallocene (transition-metals component) of



(XI).

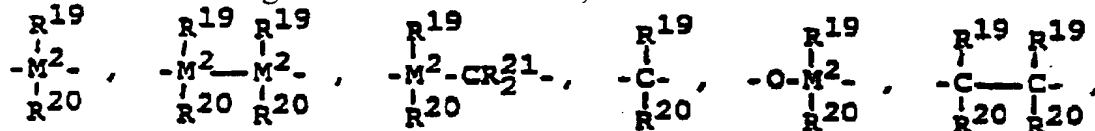
aluminoxane and at least one sort of formulas XI. :

the metal chosen from the group which M1 in Formula XI becomes from titanium, a zirconium, a hafnium, vanadium, niobium, and a tantalum -- they are a zirconium and a hafnium preferably. It is desirable especially to use a zirconium.

[0022] R14 and R15 are equal, or differ. A hydrogen atom, C1-C10-, desirable -- a C1-C3-alkyl group and C1-C10 -- desirable -- C1-C3 -- an alkoxy group -- C6-C10- desirable -- a C6-C8-aryl group and C6-C10- desirable -- a C6-C8-aryloxy group and C2-C10- desirable -- a C2-C4-alkenyl radical -- C7-C40- desirable -- a C7-C10-arylated alkyl radical and C7-C40- desirable -- a C7-C12-alkyl aryl radical and C8-C40- desirable -- a C8-C12-aryl alkenyl radical or a halogen atom -- it is chlorine preferably.

[0023] R16 and R17 are the monocycle types or polynuclear hydrocarbon residue which are equal, or are different and may form sandwich structure with the neutral atom M1. R16 is fluorenyl preferably and R17 is cyclopentadienyl preferably.

[0024] It is a linker containing 1 or two or more ****, and R18 combines radicals R16 and R17, and is as [desirable]

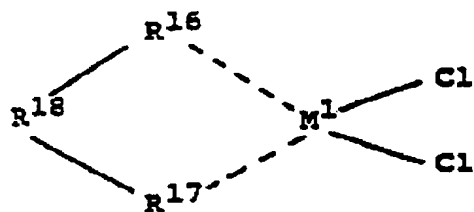
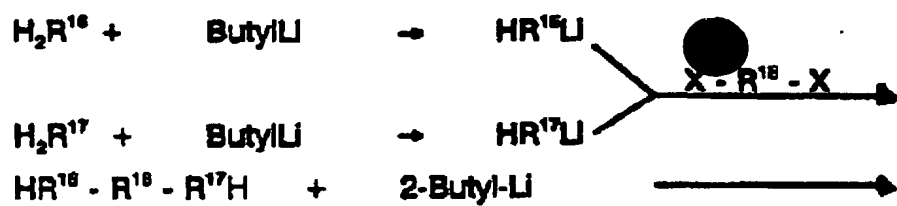


follows. :

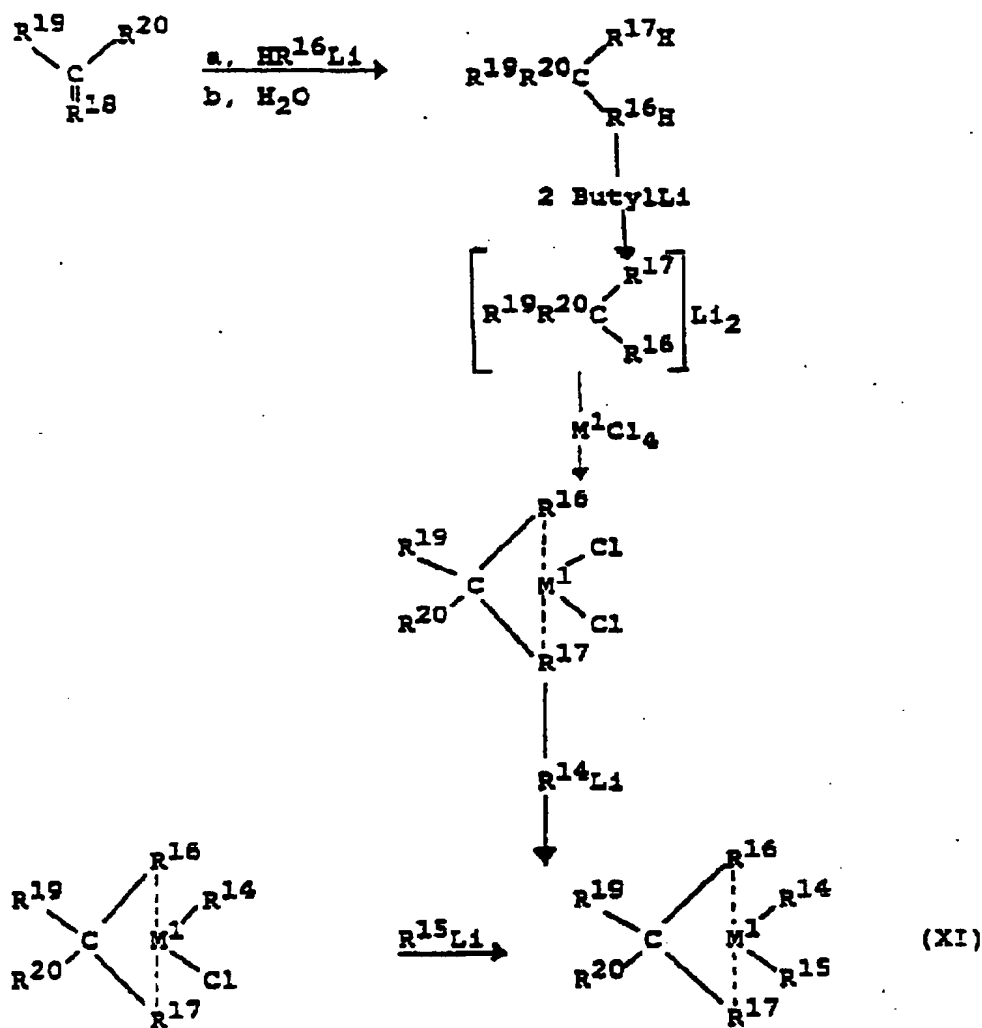
= BR19, AlR19, -germanium-, -Sn-, -O-, -S-, =SO, =SO2, =NR19, =CO, =PR19, or =P(O) R19. In these formulas, R19, R20, and R21 are equal, or it differs. A hydrogen atom, a halogen atom, a C1-C10-alkyl group, a C1-C10-Fluor alkyl group, A C6-C10-Fluor aryl group, a C6-C10-aryl group, a C1-C10-alkoxy group, A C2-C10-alkenyl radical, a C7-C40-arylated alkyl radical, It is a C8-C40-aryl alkenyl radical or a C7-C40-alkyl aryl radical, or R19, R20, or R19 and R21 form a ring with the atom which has connected them, respectively.

[0025] M2 -- silicon, germanium, or tin -- they are silicon or germanium preferably.

[0026] The metallocene which constructed the bridge can be manufactured with the following known reaction format. :



(XI)



Also in the case of R19=R20 and/or R14=R15, the reaction format of the Butyl= butyl above is applied (refer to 63-67 and the Journal of Organometallic Chem.288 (1985) public-presentation [Europe patent application] 320 No. 762 specification).

[0027] The *rac*-dimethylsilyl-screw (1-indenyl) zirconium dichloride whose desirable metallocene used is as follows, *rac*-dimethyl gel mill-screw (1-indenyl) zirconium dichloride, *rac*-phenylmethyl silyl-screw (1-indenyl) zirconium dichloride, *rac*-phenyl vinyl silyl-screw (1-indenyl) zirconium dichloride, 1-silacyclo butyl-screw (1-indenyl) zirconium dichloride, *rac*-diphenyl silyl-screw (1-indenyl) hafnium dichloride, *rac*-phenylmethyl silyl-screw (1-indenyl) hafnium dichloride, *rac*-diphenyl silyl-screw (1-indenyl) zirconium dichloride, diphenylmethylene (9-fluorenyl) cyclopentadienyl zirconium dichloride, isopropanal pyrene (9-fluorenyl) cyclopentadienyl zirconium dichloride.

[0028] The :rac-dimethylsilyl-screw (1-indenyl) zirconium dichloride especially whose desirable thing is as follows about this, rac-phenylmethyl silyl-screw (1-indenyl) zirconium dichloride, rac-phenyl vinyl silyl-screw (1-indenyl) zirconium dichloride, rac-diphenyl silyl-screw (1-indenyl) zirconium dichloride, Diphenylmethylene (9-fluorenyl) cyclopentadienyl zirconium dichloride, Isopropanal pyrene (9-fluorenyl) cyclopentadienyl zirconium dichloride or phenylmethyl methylene (9-fluorenyl) cyclopentadienyl zirconium dichloride.

[0029] A co-catalyst is [thing / linear] aluminoxane of Formula X about the thing of Formula IX and/or a ring type. or R13 in these formulas is equal -- or -- differing -- a C1-C6-alkyl group -- they are methyl, ethyl, isobutyl, butyl, neopentyl one, phenyl, or benzyl preferably. Especially methyl is desirable. n -- 0-50 -- it is the integer of 5-40 preferably.

[0030] Aluminosiloxane can be manufactured in various formats by the known approach. One approach makes for example, an aluminum-hydrocarbon compound and/or a hydride-aluminum-hydrocarbon compound, and water react in an

inactive solvent (for example, toluene) (as a gas, a solid-state, a liquid, or united thing -, for example, water of crystallization). In order to manufacture the aluminosilicate containing a different alkyl group R13, kinds suitable for the purpose presentation of different aluminum trialkyl ($AlR_3 + AlR'_3$) is made to react with water (refer to a PASHIN key wick (S. Pasynkiewick) and the Polyhedron9 (1990) public-presentation [429 and Europe patent application] 302 No. 424 specification).

[0031] The exact structure of aluminosilicate is not known.

[0032] It is common to all aluminosilicate solutions to change the content of the unreacted start aluminium compound which is an isolation form or exists as an addition product regardless of a manufacture format.

[0033] Before using a metallocene for a polymerization reaction, preliminary activation can be carried out by the aluminosilicate of a formula (IX) and/or (X). Polymerization activity increases notably by this.

[0034] Preliminary activation of a transition-metals compound is performed in a solution. This is because a metallocene is preferably dissolved in the aluminosilicate solution in inert hydrocarbon. Suitable inert hydrocarbon is aliphatic series or aromatic hydrocarbon. It is desirable to use toluene or a cyclohexane.

[0035] The concentration of the aluminosilicate in a solution is 5 to 30 % of the weight preferably from about 1 % of the weight to a saturation limitation (receiving all solutions in any case). Although a metallocene can also be used by the same concentration, it is desirable to use in the amount of 10-four - one mol per mol of aluminosilicate. Preliminary activation time amount is for 5 to 60 minutes preferably from 5 minutes to 60 hours. Temperature is zero to 70 degree C preferably from -78 degrees C to 100 degrees C.

[0036] Precuring of the metallocene can be carried out or support can also be made to support. It is desirable to use for precuring the olefin (or among those one sort) used for a polymerization.

[0037] The examples of suitable support are silica gel, an alumina, and the inorganic support ingredient of solid-state aluminosilicate and others. Fines-like polyolefine powder is also a suitable support ingredient.

[0038] Other possible gestalten of this invention approach consist of using the Shio Mr. compound of formula $R_xNH_4 - xBR'_4$ or formula $R_3PHBR'_4$ as a co-catalyst in addition to it instead of aluminosilicate. x in a formula is 1, 2, or 3, and R is the same, or it is a difference, alkyl, or aryl, R' is aryl, and these may be fluorinated or partial fluorinated. In this case, a catalyst consists of one sort of resultants among metallocenes and these compounds (refer to the Europe patent application public presentation 277 No. 004 specification).

[0039] The solvent by which little addition is carried out comparatively at a reaction mixture is a common inactive solvent, for example, aliphatic series, or alicyclic hydrocarbon (for example, cyclohexane), mineral spirits, a hydrogenation Diesel oil fraction, or toluene.

[0040] A polymerization is directly performed in a rare solution, a thick solution, or the liquid cycloolefin monomer that is not diluted (<80 capacity % cycloolefin) (>80 capacity % cycloolefin).

[0041] Temperature and reaction time must be mutually adjusted suitably according to catalytic activity, the molecular weight made into the purpose, and the molecular weight distribution made into the purpose. The concentration of a monomer and the property of a solvent must also be taken into consideration in that case. It is because especially these parameters essentially determine the rate of relative incorporation of a monomer, therefore are very important for the glass transition temperature and heat deflection temperature of a polymer.

[0042] - Polymerization time amount may become long about molecular-weight-distribution Mw/Mn of the same width of face, so that the temperature especially chosen preferably from -78 degrees C by 150-degree C 78 degrees C [70-degree C] in -78 to 40 degrees C is low (refer to Table 2). Desirable molecular weight distributions are Mw/Mn<1.7, especially Mw/Mn<1.4.

[0043] It is necessary to adjust reaction time that the target molecular weight should be suited to aim at specific molecular weight distribution.

[0044] Although required reaction time will differ according to an above-mentioned reaction parameter and the above-mentioned rate of cycloolefin incorporation by the time a reaction stops, indicating in the example is determined by direct sampling. A diagram can be created from a series of experiments, and time amount required subsequently from now on can be found (refer to drawing 1). (it predicts)

[0045] In order to acquire narrow molecular weight distribution, a transmitter, for example, hydrogen, must be eliminated substantially. Molecular weight is controllable by reaction time.

[0046] When pouring in a pure opening-and-closing olefin, for example, ethylene, 0.01 - 64 bars of 2 - 40 bars of pressures of 4 - 20 bars are adopted especially preferably. When also pouring in inert gas, for example, nitrogen, or an argon besides an opening-and-closing olefin, 4 - 64 bars of 4 - 40 bars of total pressure in a reaction container are 4 - 25 bars especially preferably. When the cycloolefin component is not diluted, cycloolefin incorporation of high rate is attained under high pressure.

[0047] Since continuation and a multistage polymerization method enable economical use of a cycloolefin, they are especially advantageous. In a continuous magnetization method, the polycyclic type olefin which may be obtained as a residual monomer with a polymer can be extracted, and it can also return to a reaction mixture.

[0048] a metallocene compound -- criteria [transition metals] -- carrying out -- per [of reactor capacity / 10-3-10-8] dm³ -- it is preferably used by the transition-metals concentration of 10-4-ten - six mols. aluminoxane -- criteria [content / aluminum] -- carrying out -- per [of reactor capacity / 10-4-10-1] dm³ -- it is preferably used by the transition-metals concentration of 10-4-2xten - two mols. However, theoretic more high concentration is also possible.

[0049] It is also theoretically possible to use the metallocene containing the same or similar ligand non-constructing a bridge apart from the aforementioned bridge formation metallocene. The reaction time which took lessons from these metallocenes and was chosen is clearly shorter than the case of a bridge formation metallocene under the matching reaction condition.

[0050] On the occasion of manufacture of a copolymer, the mole ratio of a polycyclic type olefin and the opening-and-closing olefin used (preferably) can be changed extensively. The mole ratio of the cycloolefin used and an opening-and-closing olefin is 3:1-100:1 preferably. The rate of incorporation of a comonomer can be substantially controlled by the mole ratio and pressure of selection of polymerization temperature, the concentration of a catalyst component, and the gas opening-and-closing olefin to be used if needed. Rate [of a ring type component] % of 20 - 75 mols of incorporation is desirable, and rate [of a ring type component] especially % of 35 - 65 mols of incorporation is desirable.

[0051] An amorphous copolymer can be manufactured by this invention approach. These copolymers are transparent. They are 135 degrees C and are dissolved for example, in deca hydronalium naphthalene at a room temperature at toluene. The polymer by this invention is thermoplasticity. Even if it faced any of extrusion or injection molding, it was admitted that decomposition or thickening was extent which can be disregarded.

[0052] The ingredient manufactured by this invention fits manufacture of one which is made into manufacture of manufacture of a molding article especially an extrusion article, for example, a sheet, a tube, a pipe, and a filament, and the purpose of configurations, and the injection-molded product of a dimension. Otherwise, the important properties of the ingredient by this invention are those transparency at the fluidity with which should be satisfied of melt. This means the thing which was manufactured from these ingredients and to which it extrudes and optical use of elegance or an injection-molded product becomes important especially. The refractive index measured with the Abbe refractometer and the mixed beam of light per [which was indicated in the after-mentioned example] resultant is 1.520-1.555. the product by this invention since this refractive index is extremely approximated to the thing (n= 1.51) of crown glass -- as a glass substitute, as the cover plate for solar batteries, and a condensing plate, it is used for various applications as the cover plate for power optics, and a diffusion plate, and can be used for a lens, prism, the back up plate for optical data storage and a sheet, a videodisk, and a compact disk as optical waveguide of the shape of a fiber or a sheet.

[0053] The polymer by this invention is applicable also to preparation of a polymer blend. A blend can be prepared by the shape of melt or a solution. These blends have the property of a useful component for each application, respectively. :polyethylene which can use the following polymers for the blend with the polymer by this invention, Polypropylene, a copolymer (ethylene/propylene), polybutylene, Pori (4-methyl-1-pentene), polyisoprene, a polyisobutylene, Natural rubber, Pori (methyl methacrylate), other polymethacrylates, Polyacrylate, a copolymer (acrylate/methacrylate), Polystyrene, a copolymer (styrene/acrylonitrile), the bisphenol A polycarbonate, Other polycarbonates, aromatic polyester carbonate, polyethylene terephthalate, Polybutylene terephthalate, amorphous polyarylate, nylon 6, Nylon 66, other polyamides, Polyaramide, a polyether ketone, polyoxymethylene, a polyoxyethylene, polyurethane, polysulfone, polyether sulphone, polyvinylidene fluoride and a cycloolefin (j) polymer, molecular-weight-distribution Mw/Mn>2.

[0054] In order to acquire a specific melting property, two or more polymers depended on this invention can also be blended mutually.

[0055] The glass transition temperature (Tg) shown in the following examples was measured by DSC (differential scanning calorimeter) by part for heating rate/of 20 degrees C. The shown viscosity number was measured by DIN53728 law. The molecular weight distribution (Mw/Mn) and molecular weight (Mw) of a resultant were measured by gel permeation chromatography.

[0056] Subsequently with nitrogen, the flash of the dry polymerization reactor of 1.5dm(s)³ pure with example 1 agitator was carried out with ethylene, and it loaded with 576ml of 85 capacity % norbornene solutions in toluene.

[0057] Subsequently, the reactor was maintained at 70 degrees C and 6-bar ethylene (gage pressure) was poured into the bottom of churning.

[0058] Measuring insertion of 3 was carried out at the reactor 20cm (MAO solution) (10.1 % of the weight of methyl aluminoxane with a molecular weight of 1,300g [/mol] measured with the cryoscopic method) of methyl aluminoxane

solutions in toluene, mixture was agitated for 15 minutes at 70 degrees C, and the pressure of ethylene was maintained to 6 bars by consecutiveness impregnation in the meantime. It was parallel to this, and 60mg rac-dimethylsilyl-screw (1-indenyl) zirconium dichloride was dissolved in 3 10cm (about concentration and a property, it is above reference) of methyl aluminoxane solutions in toluene, and preliminary activation was carried out by leaving it for 15 minutes. Subsequently, measuring insertion of the solution of this complex was carried out at the reactor. Subsequently, the polymerization was performed at 70 (750rpm) degrees C to the bottom of churning, and the pressure of ethylene was maintained to 6 bars by consecutiveness impregnation in the meantime.

[0059] After adding a catalyst, the 50ml sample was extracted through the air lock at intervals of for 15 minutes from the reaction medium.

[0060] The sample was promptly discharged into the churning container into which the isopropanol (halt agent; halt of a reaction) of 3 was put 100cm. Mixture was dropped to the acetone of 2dm(s)3, it agitated for 10 minutes, and the polymer solid-state subsequently suspended was carried out the ** exception.

[0061] Subsequently to mixture 2dm3 of the 3-N hydrochloric-acid 2 section and the ethanol 1 section the polymer carried out the ** exception was added, and this suspension was agitated for 2 hours. Subsequently, the polymer was carried out the ** exception again, it rinsed until it became neutrality, and it was made to dry in 0.2 bars for 15 hours at 80 degrees C.

[0062] The property of a sample is shown in Table 1 and drawing 1 -4. In drawing 1 (sample A)- drawing 4 (sample D), these show change of molecular weight Mw (increment) and molecular weight distribution (expansion) with the increment in reaction time clearly.

[0063]

試料	触媒添加後の 時間 (分)	ガラス 転移温度 (℃)	Mw (g / m o l)	Mw / Mn
A	1 5	1 6 2	2 . 0 6 × 1 0 ⁴	1 . 7
B	3 0	1 6 1	3 . 2 5 × 1 0 ⁴	2 . 2
C	4 5	1 5 9	3 . 9 5 × 1 0 ⁴	2 . 2
D	6 0	1 5 8	4 . 5 7 × 1 0 ⁴	2 . 5

:reaction temperature which operated it like example 2 example 1, however changed the following parameter : The amount of 20-degree-C catalysts: 240mg sampling: The property of a sample is shown in Table 2 the 10 whole minutes.

[0064]

試料	触媒添加後の 時間 (分)	ガラス 転移温度 (℃)	Mw (g / m o l)	Mw / Mn
E	1 0	1 4 0	1 . 6 7 × 1 0 ⁴	1 . 1
F	2 0	1 4 3	2 . 8 3 × 1 0 ⁴	1 . 1
G	3 0	1 4 3	3 . 9 9 × 1 0 ⁴	1 . 1
H	4 0	1 4 4	4 . 8 8 × 1 0 ⁴	1 . 1

The 54g polymer was manufactured like example 3 example 1. However, concentration of a different norbornene solution from the example 1 in selection of the following polymerization conditions :- Used: 27%;

- Ethylene ** : 3 bars;

- Catalyst : fluorenyl-cyclopentadienyl-diphenyl cull building-zirconium dichloride;

- The amount of catalysts : 10mg;
- The amount of a methyl aluminoxane solution : 20ml;
- Reaction time : 30 minutes.

[0065] The obtained polymer showed the glass transition temperature of 141 degrees C, Mw of 1.63×10^5 , and molecular-weight-distribution Mw/Mn of 2.0.

[0066] The polymerization was performed like example 4 example 1. 3 was used as a catalyst solution 40cm of MAO solutions containing 500mg rac-dimethylsilyl-screw (1-indenyl) zirconium dichloride. In the ethylene gage pressure of 4 bars, the polymerization was performed for 30 minutes at 6 degrees C. The 3.8g product was obtained. Glass transition temperature was 122 degrees C. The molecular weight Mw of 2,540g/mol and molecular-weight-distribution Mw/Mn of 1.15 were accepted by GPC (example 1 reaching it is the same as that of 2).

[0067] The polymerization was performed like example 5 example 4. The polymerization was performed for 10 minutes in the ethylene gage pressure of 4 bars at 20 degrees C. The 10.4g product was isolated. Glass transition temperature was 142 degrees C. Molecular weight Mw was 7,240g/mol, and molecular-weight-distribution Mw/Mn was 1.10.

[0068] Polymer 2.4g by example 6 example 3 and polymer 0.6g by the example 4 were dissolved in 147g toluene, and it was made to precipitate by subsequently dropping an acetone gradually. Subsequently the precipitating matter was dried for one day within 80-degree C desiccation oven. In this way, the obtained polymer blend showed the glass transition temperature of 138 degrees C measured by heating rate DSC for /of 20 degrees C.

[0069] Polymer 48g by example 7 example 3 and polymer 12g by the example 5 were kneaded for 15 minutes at 225 degrees C in the rate of 60rpm within the LEO mix 600 measuring kneader supplied by Herk. In this way, the obtained blend is transparent and the glass transition temperature of 141 degrees C measured by heating rate DSC for /of 20 degrees C was shown.

[0070] The circular compression-molding disk with a diameter of 25mm was manufactured with compression molding for 15 minutes at 225 degrees C from the ingredient by example 8 examples 3, 6, and 7. All compression-molding disks were transparent and colorless. In order to evaluate and compare the workability of these ingredients, viscosity ETA was measured using the compression-molding disk obtained in this way. For this reason, the used equipment was the REOMETO Rix dynamic spectrometer RDS 2. Measurement was performed in two kinds of frequencies about the configuration of a disk-disk at 270 degrees C. A measurement result is shown in Table 3.

[0071]

試料の表示 実施例No.	粘度 ETA (Pa.s)	
	周波数 1	周波数 2
	1 rad/s	2 rad/s
3	6.41×10^3	2.63×10^3
6	2.47×10^3	1.09×10^3
7	2.67×10^3	1.15×10^3

[Translation done.]

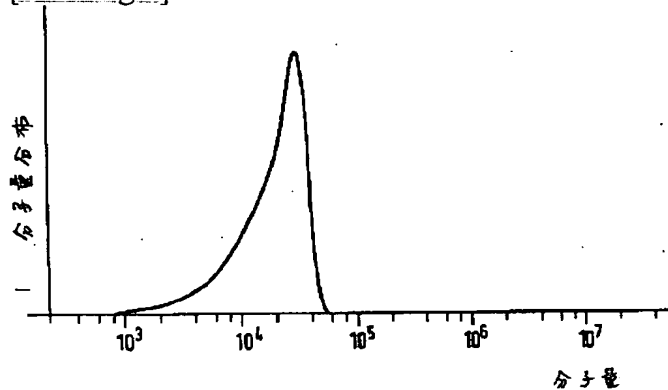
* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

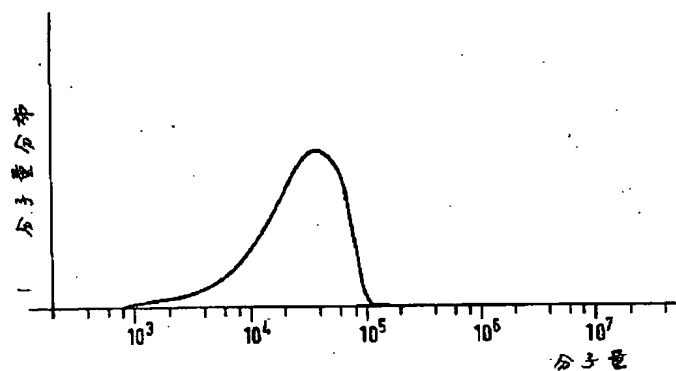
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

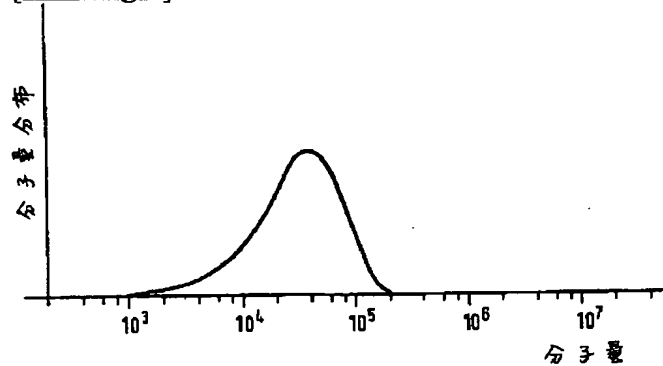
[Drawing 1]



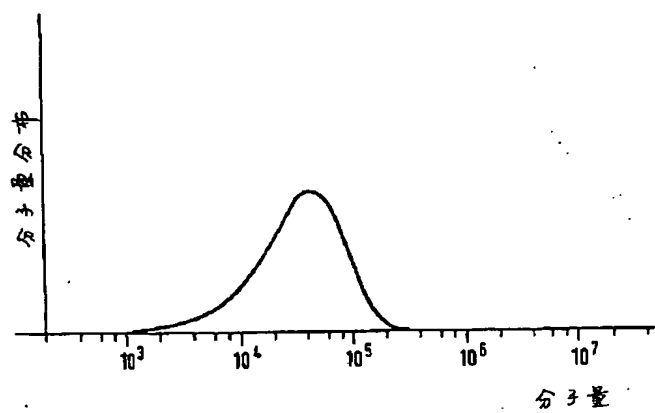
[Drawing 2]



[Drawing 3]



[Drawing 4]



[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-9223

(43)公開日 平成5年(1993)1月19日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 32/08	M N V	7242-4 J		
10/02	M J G	9053-4 J		
32/02		7242-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全 13 頁)

(21)出願番号 特願平4-40980

(22)出願日 平成4年(1992)2月27日

(31)優先権主張番号 P 4 1 0 6 1 0 7 1

(32)優先日 1991年2月27日

(33)優先権主張国 ドイツ (D E)

(71)出願人 590000433

ヘキスト・アクチエンゲゼルシャフト
ドイツ連邦共和国、フランクフルト・ア
ム・マイン (番地無し)

(72)発明者 ミカエルーヨアヒム・ブレクナー

ドイツ連邦共和国デー-6000 フランクフ
ルト・アム・マイン 71, ガイゼンハイマ
ー・シュトラッセ 90

(72)発明者 フランク・オサン

ドイツ連邦共和国デー-6233 ケルクハイ
ム (タウヌス), ハツタースハイマー・シ
ュトラッセ 27-29

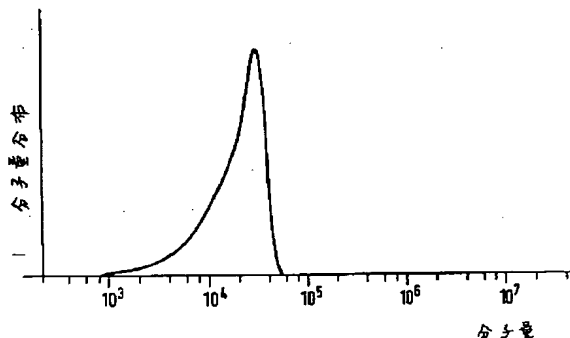
(74)代理人 弁理士 湯浅 恭三 (外6名)

(54)【発明の名称】 狭い分子量分布を有するシクロオレフィン (コ) ポリマーおよびそれらの製法

(57)【要約】

【目的】 狭い分子量分布を有するシクロオレフィンポリマーまたはコポリマーおよびその製法を提供する。

【構成】 極めて狭い分子量分布を有する、多環式オレフィン、たとえばノルボルネンまたはテトラシクロドデセンのポリマー、あるいは多環式オレフィンとシクロオレフィンおよび/または1-オレフィンのコポリマーが、アルミノキサンおよびIVb-VIb族元素の立体的に堅固なキラルメタロセン化合物からなる触媒を使用する重合により開環することなく得られ、その際生成ポリマーの分子量分布 $M_w/M_n < 2$ となった時点で重合が停止される。



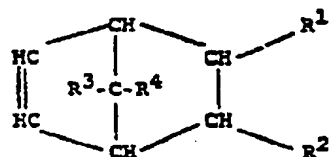
1

2

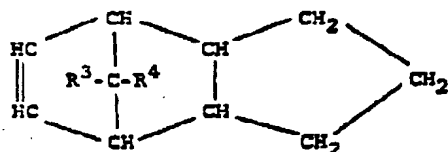
【特許請求の範囲】

【請求項1】 狭い分子量分布 (M_w/M_n) を有する
シクロオレフィンポリマーまたはコポリマーの製法にお*

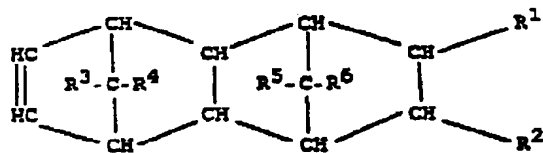
*いて、モノマー全量に対して0.1-100重量%の式
I、II、III、IV、VおよびVIのモノマー少な
くとも1種



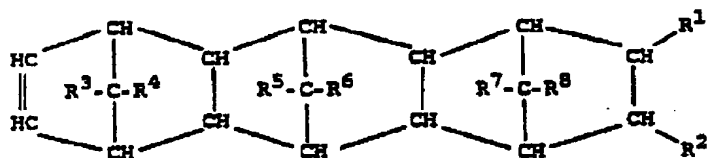
(I).



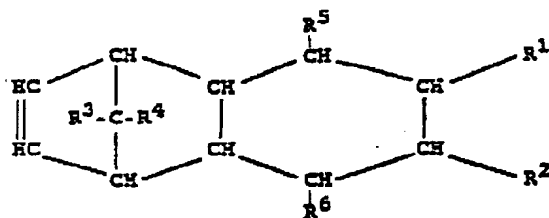
(II).



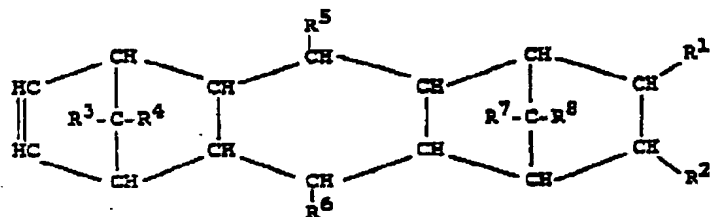
(III).



(IV).

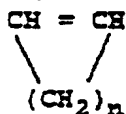


(V).



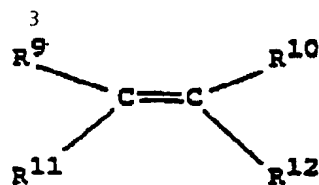
(VI).

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8
は等しいか、または異なり、水素原子または C_1-C_8 -
アルキル基であり、異なる式中の等しい基は異なる意味
を有する)、モノマー全量に対して0-99.9重量
%の式VIIのシクロオレフィン



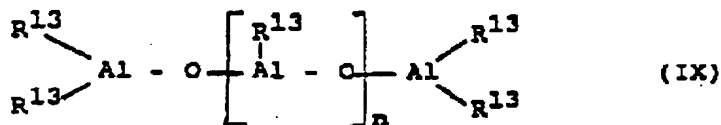
(VII).

(式中、 n は2-10の数値である)、およびモノマー
全量に対して0-99.9重量%の式VIIIの非環式
1-オレフィン少なくとも1種



(VIII),

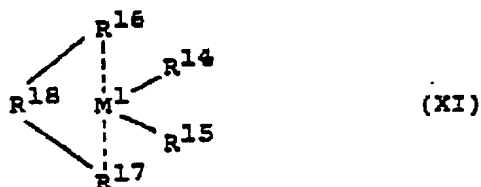
(式中、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} および R^{12} は等しいか、または異なる、水素原子または C_1-C_8 -アルキル基である)を、 -78 から 150°C の温度および $0.01-6$ 4バールの圧力で、式IX



[線状のものにつき] および/または式X

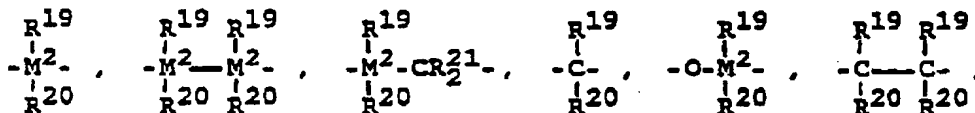


[環式のものにつき] のアルミノキサン (式IXおよびX中の R^{13} は等しいか、または異なる、 C_1-C_8 -アルキル基またはフェニルもしくはベンジルであり、 n は $0-50$ の整数である) ならびに式XIのメタロセン



(式中、

M^1 はチタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム ※



$=BR^{19}$ 、 AlR^{19} 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $=SO$ 、 $=SO_2$ 、 $=NR^{19}$ 、 $=CO$ 、 $=PR^{19}$ または $=P(O)R^{19}$ であり、これらの式において

R^{19} 、 R^{20} および R^{21} は等しいか、または異なる、水素原子、ハロゲン原子、 C_1-C_{10} -アルキル基、 C_1-C_{10} -フルオルアルキル基、 C_6-C_{10} -フルオルアリール基、 C_6-C_{10} -アリール基、 C_1-C_{10} -アルコキシ基、 C_2-C_{10} -アルケニル基、 C_7-C_{10} -アリールアルキル基、 C_6-C_{10} -アリールアルケニル基もしくは C_7-C_{10} -アルキルアリール基であるか、または R^{19} と R^{20} もしくは R^{19} と R^{21} はそれぞれそれらを連結している原子と共に環を形成する)、そして

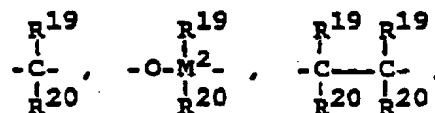
M^2 はケイ素、ゲルマニウムまたはスズである)

からなる触媒の存在下に重合させ、その際 $Mw/Mn < 2$ となった時点で重合を停止することによる方法。

20 ※ ム、ニオブまたはタンタルであり、

R^{14} および R^{15} は等しいか、または異なる、水素原子、ハロゲン原子、 C_1-C_{10} -アルキル基、 C_1-C_{10} -アルコキシ基、 C_6-C_{10} -アリール基、 C_6-C_{10} -アリールオキシ基、 C_2-C_{10} -アルケニル基、 C_7-C_{10} -アリールアルキル基、 C_7-C_{10} -アルキルアリール基または C_6-C_{10} -アリールアルケニル基であり、 R^{16} および R^{17} は中心原子 M^1 と共にサンドイッチ構造を形成していてもよい単環式または多環式炭化水素残基であり、

30 R^{18} は



【請求項2】 $Mw/Mn \leq 1.7$ となった時点で重合を停止する、請求項1に記載の方法。

【請求項3】 $Mw/Mn \leq 1.4$ となった時点で重合を停止する、請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】 請求項1-3のいずれかに記載の方法により製造しうるシクロオレフィンポリマーまたはコポリマー。

【請求項5】 請求項4に記載のシクロオレフィンポリマーまたはコポリマーから製造される造形品。

【請求項6】 請求項4に記載のシクロオレフィンポリマーまたはコポリマーを含有するポリマーブレンド。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、主として極めて狭い分子量分布を有する多環式オレフィンのホモポリマーまたはコポリマーの製法に関するものであり、その際開環は起こらな

い。

【0002】多環式オレフィンを各種のツィーグラー触媒により重合させることは知られている。触媒に応じて重合は開環（米国特許第4 178 424号明細書参照）または二重結合の開裂（欧州特許出願公開第156 464および283 164号明細書参照）を伴って行われる。

【0003】開環重合の欠点は、得られるポリマーが二重結合を含み、これが連鎖の架橋をもたらす可能性があり、従って押出しまたは射出成形による材料の加工性がかなり制限されることである。

【0004】二重結合の開裂を伴う重合は、環式オレフィンの場合重合速度（反応速度）が比較的低い。

【0005】ポリマーを射出成形により加工する場合、またはポリマーフィラメントを延伸する場合、ポリマーの分子量分布は可能な限り狭いことが極めて有利である。

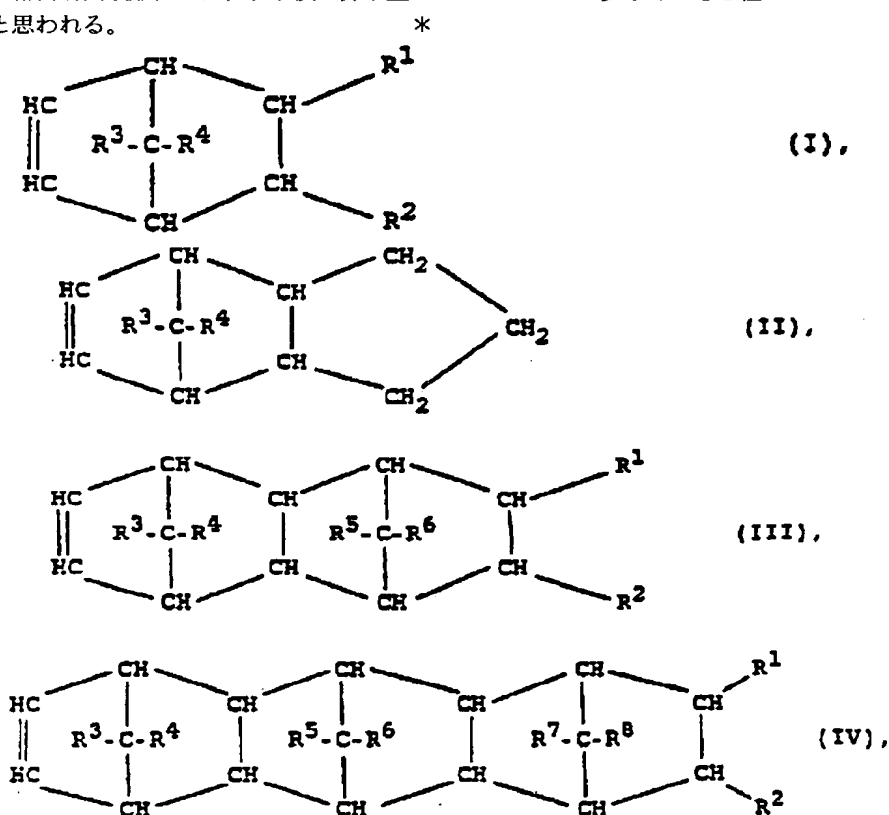
【0006】遊離基重合および古典的なツィーグラー重合において達成される分子量分布は広いことが知られている。すなわち M_w/M_n が2より著しく大きい。分子量分布 $M_w/M_n = 2$ は、メタロセン触媒を用いて行われるオレフィンの重合において達成しうる。しかし特殊な用途（たとえば精密射出成形）には、より狭い分子量分布が望ましいと思われる。

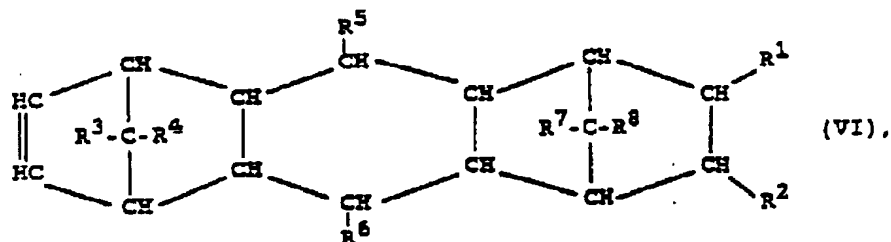
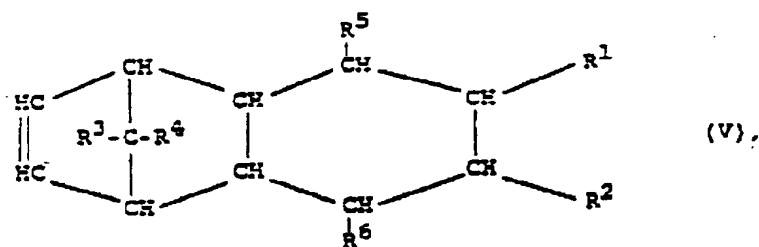
*【0007】従って本発明の目的は、可能な限り直接的な方法により、可能な限り狭い分子量分布を有するポリシクロオレフィンおよびシクロオレフィンコポリマーを製造することである。

【0008】意外にも、特定のメタロセン触媒を特定の重合条件、たとえば濃度および温度と組み合わせることにより、また特に特定の重合時間を選ぶことにより、 $M_w/M_n < 2$ の分子量分布を有するポリシクロオレフィンおよびシクロオレフィンコポリマーが得られることが見出された。

【0009】これまでに報告されているツィーグラー重合の理論的処理ではすべて $M_w/M_n = 2$ の分布が最高であったので、この知見は極めて意外であった。本発明により見出されたこれより狭い分子量分布は、大部分のポリマー鎖が重合時間全体にわたって組み立てられること、すなわち特定の条件下で、たとえばスチレンのアニオン重合につき知られているリビング重合に極めて類似する様式で重合が起こることを示す。

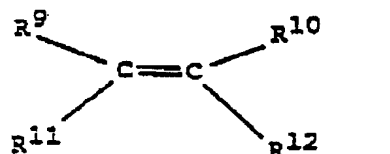
【0010】従って本発明は、狭い分子量分布（ M_w/M_n ）を有するシクロオレフィンポリマーまたはコポリマーの製法において、モノマー全量に対して0.1-100重量%の式I、II、III、IV、VおよびVIのモノマー少なくとも1種





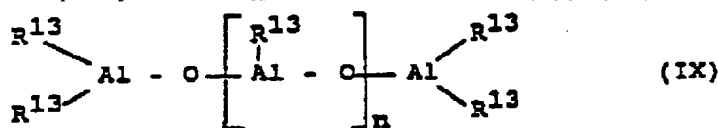
(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 は等しいか、または異なり、水素原子または C_1-C_6 -アルキル基であり、異なる式中の等しい基は異なる意味を有する)、モノマー全量に対して0-99.9重量%の式VIIのシクロオレフィン

(式中、 n は2-10の数値である)、およびモノマー全量に対して0-99.9重量%の式VIIIの非環式1-オレフィン少なくとも1種



(式中、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} および R^{12} は等しいか、または異なり、水素原子または C_1-C_6 -アルキル基であ

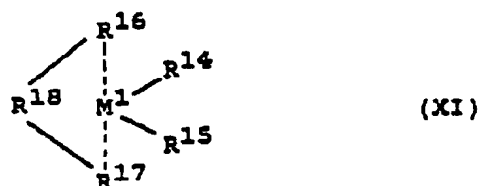
る)を、-78から150℃の温度および0.01-64バールの圧力で、式IX



[線状のものにつき] および/または式X

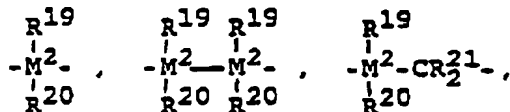


[環式のものにつき] のアルミノキサン (式IXおよびX中の R^{13} は等しいか、または異なり、 C_1-C_6 -アルキル基またはフェニルもしくはベンジルであり、 n は0-50の整数である) ならびに式XIのメタロセン



9

(式中、M¹はチタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブまたはタンタルであり、R¹⁴およびR¹⁵は等しいか、または異なり、水素原子、ハロゲン原子、C₁-C₁₀-アルキル基、C₁-C₁₀-アルコキシ基、C₆-C₁₀-アリール基、C₆-C₁₀-アリールオキ*



=BR¹⁹、AlR¹⁹、-Ge-、-Sn-、-O-、-S-、=SO、=SO₂、=NR¹⁹、=CO、=PR¹⁹または=P(O)R¹⁹であり、これらの式において

R¹⁹、R²⁰およびR²¹は等しいか、または異なり、水素原子、ハロゲン原子、C₁-C₁₀-アルキル基、C₁-C₁₀-フルオルアルキル基、C₆-C₁₀-フルオルアリール基、C₆-C₁₀-アリール基、C₁-C₁₀-アルコキシ基、C₂-C₁₀-アルケニル基、C₇-C₁₀-アリールアルキル基、C₆-C₁₀-アリールアルケニル基もしくはC₇-C₁₀-アルキルアリール基であるか、またはR¹⁹とR²⁰もしくはR¹⁹とR²¹はそれぞれそれらを連結している原子と共に環を形成する)、そしてM²はケイ素、ゲルマニウムまたはスズである)からなる触媒の存在下に重合させ、その際Mw/Mn<2となった時点で重合を停止することよりなる方法に関するものである。

【0011】これに関して、アルキルは直鎖または分枝鎖アルキルである。

【0012】単環式オレフィンVIIは本発明の目的に関して置換されていてもよい(たとえばアルキルまたはアリール基により)。

【0013】本発明により製造されるMw/Mn<2のシクロオレフィン(コ)ポリマーは新規であり、本発明はこれらに関するものでもある。

【0014】本発明方法によれば、式I、II、III、IV、VまたはVIの多環式オレフィン少なくとも1種、好ましくは式IまたはIIIのシクロオレフィンを重合させる。式中のR¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷およびR⁸は等しいか、または異なり、水素原子またはC₁-C₈-アルキル基であり、異なる式中の等しい基は異なる意味を有しうる。

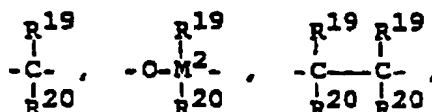
【0015】適宜、式VIIの単環式オレフィンをも使用しうる。式中のnは2-10の数値である。他のコモノマーは式VIIIの非環式1-オレフィンである。式中のR⁹、R¹⁰、R¹¹およびR¹²は等しいか、または異なり、水素原子またはC₁-C₈-アルキル基である。エチレンまたはプロピレンが好ましい。

【0016】多環式オレフィン、好ましくは式IおよびIIIのものと式VIIIの非環式オレフィンとのコポリマーが特に好ましい。

【0017】特に好ましいシクロオレフィンはノルボル

10

*シ基、C₂-C₁₀-アルケニル基、C₇-C₁₀-アリールアルキル基、C₇-C₁₀-アルキルアリール基またはC₆-C₁₀-アリールアルケニル基であり、R¹⁶およびR¹⁷は中心原子M¹と共にサンドイッチ構造を形成していてもよい単環式または多環式炭化水素残基であり、R¹⁸は



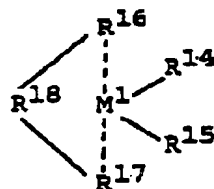
ネンおよびテトラシクロドデセンであり、これらは(C₁-C₆)-アルキルにより置換されていてもよい。それらは好ましくはエチレンと共重合しており;エチレン/ノルボルネンコポリマーが特に重要である。

【0018】多環式オレフィン(I-VI)はモノマーの全量に対して0.1-100重量%の量で用いられ、単環式オレフィン(VII)はモノマー全量に対して0-99.9重量%の量で用いられる。

【0019】開鎖オレフィンの濃度は与えられた圧力および与えられた温度条件下での反応媒質中における開鎖オレフィンの溶解性により定められる。

【0020】多環式オレフィン、単環式オレフィンおよび開鎖オレフィンは、2以上の特定の種類のオレフィンの混合物をも意味する。これは、多環式ホモポリマーおよび2成分コポリマーのほかに、3成分および多成分コポリマーも本発明方法により製造しうることを意味する。シクロオレフィンVIIと非環式オレフィンVIIIのコポリマーも前記の本発明方法によって有利に得られる。好ましいシクロオレフィンVIIはシクロペンテンであり、これは置換されていてもよい。

【0021】本発明方法に用いられる触媒はアルミノキサンおよび少なくとも1種の式XIのメタロセン(遷移金属成分)からなる:



(XI).

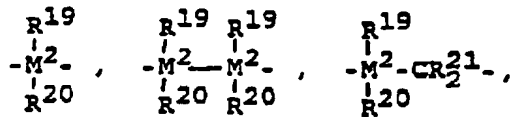
40 式XI中のM¹はチタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブおよびタンタルよりなる群から選ばれる金属、好ましくはジルコニウムおよびハフニウムである。ジルコニウムを用いるのが特に好ましい。

【0022】R¹⁴およびR¹⁵は等しいか、または異なり、水素原子、C₁-C₁₀-、好ましくはC₁-C₃-アルキル基、C₁-C₁₀-、好ましくはC₁-C₃-アルコキシ基、C₆-C₁₀-、好ましくはC₆-C₈-アリール基、C₆-C₁₀-、好ましくはC₆-C₈-アリールオキシ基、C₂-C₁₀-、好ましくはC₂-C₄-アルケニル基、C₇-C₁₀-、好ましくはC₇-C₁₀-アリールアル

11

キル基、 $C_7-C_{40}-$ 、好ましくは $C_7-C_{12}-$ アルキル
アリール基、 $C_9-C_{40}-$ 、好ましくは $C_9-C_{12}-$ アリ
ールアルケニル基、またはハロゲン原子、好ましくは塩
素である。

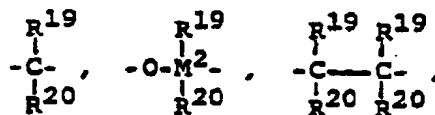
【0023】 R^{16} および R^{17} は等しいか、または異な
り、中心原子 M^1 と共にサンドイッチ構造を形成してい *



12

* てもよい単環式または多環式炭化水素残基である。 R^{16}
は好ましくはフルオレニルであり、 R^{17} は好ましくはシ
クロペンタジエニルである。

【0024】 R^{18} は1または2以上の員子を含むリンカ
ーであり、基 R^{16} と R^{17} を結合し、好ましくは下記のも
のである：

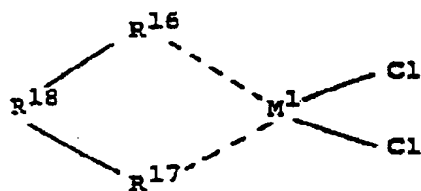
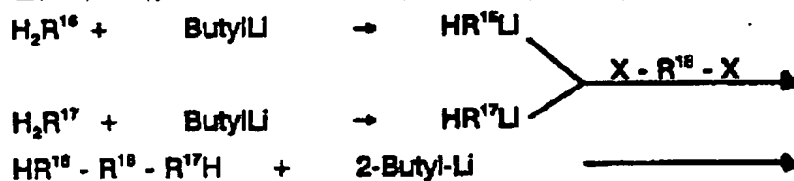


$=BR^{19}$ 、 AlR^{19} 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-O-$ 、 $-$
 $S-$ 、 $=SO$ 、 $=SO_2$ 、 $=NR^{19}$ 、 $=CO$ 、 $=PR^{19}$
または $=P(O)R^{19}$ 。これらの式において R^{19} 、 R^{20}
および R^{21} は等しいか、または異なり、水素原子、ハロ
ゲン原子、 $C_1-C_{10}-$ アルキル基、 $C_1-C_{10}-$ フルオ
ルアルキル基、 $C_6-C_{10}-$ フルオルアリール基、 C_6-
 $C_{10}-$ アリール基、 $C_1-C_{10}-$ アルコキシ基、 C_2-C
 $_{10}-$ アルケニル基、 $C_7-C_{40}-$ アリールアルキル基、※

※ $C_9-C_{40}-$ アリールアルケニル基もしくは $C_7-C_{40}-$
アルキルアリール基であるか、または R^{19} と R^{20} もしく
は R^{19} と R^{21} はそれぞれそれらを連結している原子と共
に環を形成する。

【0025】 M^2 はケイ素、ゲルマニウムまたはスズ、
好ましくはケイ素またはゲルマニウムである。

【0026】架橋したメタロセンは下記の既知の反応様
式により製造しうる：



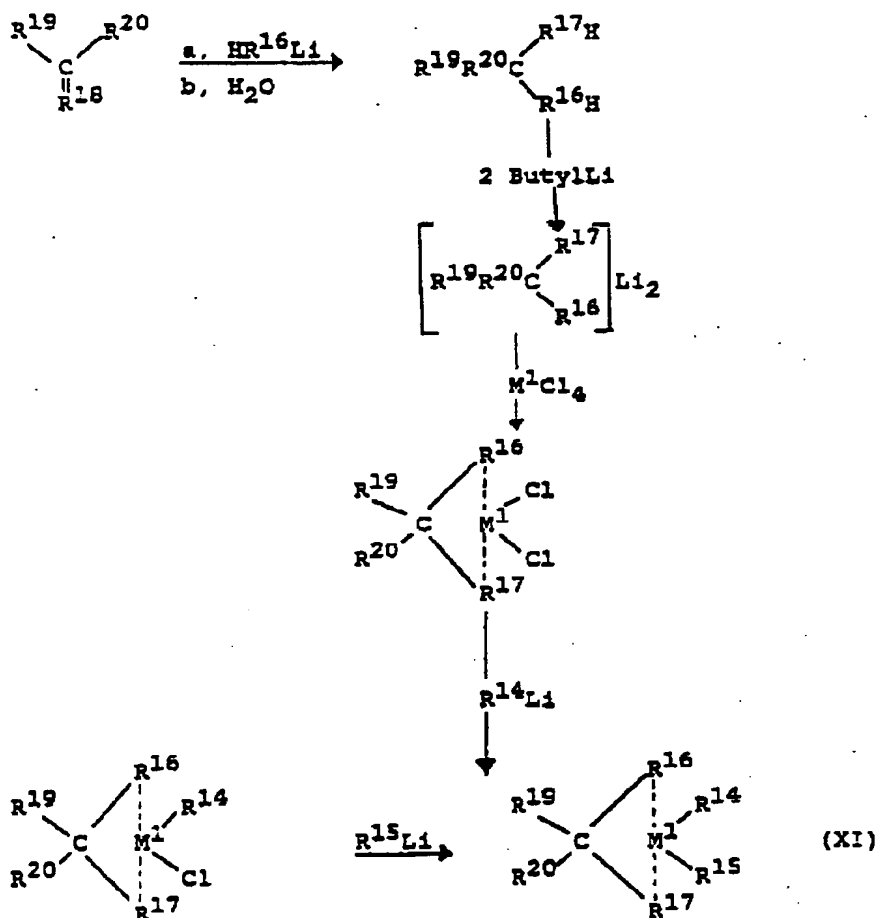
(XI)

または

13



14



Butyl = ブチル

上記の反応様式は $R^{19}=R^{20}$ および/または $R^{14}=R^{15}$ の場合にも適用される (Journal of Organometallic Chem. 288 (1985) 63-67 および欧州特許出願公開第320 762号明細書参照)。

【0027】用いられる好ましいメタロセンは下記のものである: rac-ジメチルシリル-ビス (1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルゲルミル-ビス (1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-フェニルメチルシリル-ビス (1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-フェニルビニルシリル-ビス (1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、1-シラシクロブチル-ビス (1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリル-ビス (1-インデニル) ハフニウムジクロリド、rac-フェニルメチルシリル-ビス (1-インデニル) ハフニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリル-ビス (1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニル

ルメチレン (9-フルオレニル) シクロペンタジエニル ジルコニウムジクロリド、イソプロピレン (9-フルオレニル) シクロペンタジエニル ジルコニウムジクロリド。

【0028】これに関して特に好ましいのは下記のものである: rac-ジメチルシリル-ビス (1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-フェニルメチルシリル-ビス (1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-フェニルビニルシリル-ビス (1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリル-ビス (1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (9-フルオレニル) シクロペンタジエニル ジルコニウムジクロリド、イソプロピレン (9-フルオレニル) シクロペンタジエニル ジルコニウムジクロリド、またはフェニルメチルメチレン (9-フルオレニル) シクロペンタジエニル ジルコニウムジクロリド。

【0029】助触媒は、線状のものについては式IXの、および/または環式のものについては式Xのアルミ

ノキサンである。これらの式中の R^{13} は等しいか、または異なり、 C_1-C_6 -アルキル基、好ましくはメチル、エチル、イソブチル、ブチルもしくはネオペンチル、またはフェニルもしくはベンジルである。メチルが特に好ましい。 n は0-50、好ましくは5-40の整数である。

【0030】アルミノキサンは既知の方法により各種様式で製造しうる。1方法は、たとえばアルミニウム-炭化水素化合物および/またはヒドライド-アルミニウム-炭化水素化合物と水（気体、固体、液体、または結合したもの-たとえば結晶水として）を不活性溶剤（たとえばトルエン）中で反応させるものである。異なるアルキル基 R^{13} を含むアルミノキサンを製造するためには、目的組成に適した2種類の異なるアルミニウムトリアルキル（ $AlR_3 + AlR'_3$ ）を水と反応させる（バシンキーウィック（S. Pasynkiewicz）、Polyhedron（1990）429、および欧州特許出願公開第302 424号明細書参照）。

【0031】アルミノキサンの正確な構造は知られていない。

【0032】製造様式に関係なく、遊離形で、または付加物として存在する未反応の出発アルミニウム化合物の含量が変動することは、すべてのアルミノキサン溶液に共通である。

【0033】メタロセンを重合反応に使用する前に式（IX）および/または（X）のアルミノキサンで予備活性化することができる。これによって重合活性が顕著に増大する。

【0034】遷移金属化合物の予備活性化は溶液中で行われる。これは好ましくは不活性炭化水素中のアルミノキサン溶液にメタロセンを溶解することによる。適切な不活性炭化水素は脂肪族または芳香族炭化水素である。トルエンまたはシクロヘキサンを用いることが好ましい。

【0035】溶液中のアルミノキサンの濃度は約1重量%から飽和限界まで、好ましくは5-30重量%である（いずれの場合も全溶液に対して）。メタロセンも同じ濃度で使用しうるが、アルミノキサンのモル当たり10⁻⁴-1モルの量で用いることが好ましい。予備活性化時間は5分から60時間まで、好ましくは5-60分間である。温度は-78℃から100℃まで、好ましくは0-70℃である。

【0036】メタロセンを予備重合させるか、または担体に担持させることもできる。重合に用いるオレフィン（またはそれらのうち1種）を予備重合に用いることが好ましい。

【0037】適切な担体の例はシリカゲル、アルミナ、固体アルミノキサンその他の無機担体材料である。微粉状のポリオレフィン粉末も適切な担体材料である。

【0038】本発明方法の他の可能な形態は、アルミノ

キサンの代わりに、またはそれに加えて式 $R_xNH_{4-x}BR'$ 、もしくは式 R_3PHBR' の塩様化合物を助触媒として用いることによる。式中の x は1、2または3であり、 R は同一かまたは異なり、アルキルまたはアリールであり、 R' はアリールであり、これらはフッ素化または部分フッ素化されていてもよい。この場合、触媒はメタロセンとこれらの化合物のうち1種の反応生成物からなる（欧州特許出願公開第277 004号明細書参照）。

10 【0039】反応混合物に比較的少量添加される溶剤は一般的な不活性溶剤、たとえば脂肪族または脂環式炭化水素（たとえばシクロヘキサン）、ペトロリウムスピリットもしくは水素化ディーゼル油画分またはトルエンである。

【0040】重合は希溶液中（<80容量%シクロオレフィン）、濃厚な溶液中（>80容量%シクロオレフィン）、または希釈されていない液体シクロオレフィンモノマー中で直接に行われる。

20 【0041】温度および反応時間は、触媒活性、目的とする分子量、および目的とする分子量分布に応じて互いに適宜調整しなければならない。その際、モノマーの濃度および溶剤の性質をも考慮しなければならない。特にこれらのパラメーターがモノマーの相対的取り込み率を本質的に決定し、従ってポリマーのガラス転移温度および熱変形温度にとって極めて重要だからである。

【0042】-78℃から150℃、好ましくは-78℃から70℃、特に好ましくは-78℃から40℃の範囲で選ばれる温度が低いほど、同一幅の分子量分布 M_w/M_n について重合時間が長くなる可能性がある（表2参照）。好ましい分子量分布は $M_w/M_n \leq 1.7$ 、特に $M_w/M_n \leq 1.4$ である。

【0043】特定の分子量分布を目標としたい場合、目的とする分子量に適合すべく反応時間を調整する必要もある。

【0044】反応が停止するまでに必要な反応時間は上記の反応パラメーターおよびシクロオレフィン取り込み率に応じて異なるが、実施例に記載するように直接のサンプリングにより決定される。一連の実験からダイヤグラムを作成し、次いでこれから必要な時間を求める（予測する）ことができる（図1参照）。

【0045】狭い分子量分布を得るためには、伝達物質、たとえば水素を実質的に排除しなければならない。反応時間により分子量を制御することができる。

40 【0046】純粋な開鎖オレフィン、たとえばエチレンを注入する場合、0.01-64バール、好ましくは2-40バール、特に好ましくは4-20バールの圧力が採用される。開鎖オレフィンのほかに不活性ガス、たとえば窒素またはアルゴンをも注入する場合は、反応容器内の全圧力は4-64バール、好ましくは4-40バール、特に好ましくは4-25バールである。シクロオレ

フィン成分が希釈されていない場合、高圧下においても高率のシクロオレフィン取り込みが達成される。

【0047】連続および多段重合法はシクロオレフィンの経済的利用を可能にするので、特に有利である。連続法においては、ポリマーと共に残留モノマーとして得られる可能性のある多環式オレフィンを採取して反応混合物へ戻すこともできる。

【0048】メタロセン化合物は、遷移金属を基準として反応器容量の dm^3 当たり 10^{-3} – 10^{-8} 、好ましくは 10^{-4} – 10^{-6} モルの遷移金属濃度で用いられる。アルミノキサンは、アルミニウム含量を基準として反応器容量の dm^3 当たり 10^{-4} – 10^{-1} 、好ましくは 10^{-4} – 2×10^{-3} モルの遷移金属濃度で用いられる。しかし原理的にはより高い濃度も可能である。

【0049】前記の架橋メタロセンとは別に、同一または類似の非架橋リガンドを含むメタロセンを用いることも原理的には可能である。これらのメタロセンにつき選ばれた反応時間は、匹敵する反応条件下では架橋メタロセンの場合より明らかに短い。

【0050】コポリマーの製造に際しては、多環式オレフィンと（好ましくは）用いられる開鎖オレフィンのモル比は広範に変更しうる。用いられるシクロオレフィンと開鎖オレフィンのモル比は、好ましくは3:1–100:1である。コモノマーの取り込み率は、重合温度の選択、触媒成分の濃度、ならびに用いるガス状開鎖オレフィンのモル比および圧力によって、実質的に必要に応じて制御しうる。環式成分の取り込み率20–75モル%が好ましく、環式成分の取り込み率35–65モル%が特に好ましい。

【0051】本発明方法により非晶質コポリマーを製造することができる。これらのコポリマーは透明である。それらは、たとえばデカヒドロナフタリンには 135°C で、トルエンには室温で溶解する。本発明によるポリマーは熱可塑性である。押出または射出成形のいずれに際しても、分解または増粘は無視しうる程度であることが認められた。

【0052】本発明により製造された材料は造形品の製造、特に押出し品、たとえばシート、チューブ、パイプおよびフィラメントの製造、ならびに目的とするいずれかの形状および寸法の射出成形品の製造に適している。本発明による材料の重要な特性は、溶融物の満足すべき流動性にほかに、それらの透明性である。これは、これらの材料から製造された押出し品または射出成形品の光学的利用が特に重要となることを意味する。後記実施例に記載した反応生成物につきアッペ屈折計および混合光線により測定した屈折率は 1.520 – 1.555 である。この屈折率はクラウンガラスのもの($n=1.51$)に極めて近似するので、本発明による生成物はガラス代替品として各種用途に、たとえばレンズ、プリズム、光学データ記憶装置用バックングプレートおよびシ

ート、ビデオディスク、コンパクトディスクに、太陽電池用カーバプレートおよび集光板として、パワーオブチックス用カーバプレートおよび拡散プレートとして、ファイバーまたはシート状の光導波管として使用しうる。

【0053】本発明によるポリマーは、ポリマーブレンドの調製にも使用しうる。ブレンドは溶融物または溶液状で調製しうる。これらのブレンドはそれぞれ個々の用途に有益な成分の特性を兼ね備えている。以下のポリマーは本発明によるポリマーとのブレンドに使用しうる：

ポリエチレン、ポリプロピレン、（エチレン/プロピレン）コポリマー、ポリブチレン、ポリ（4-メチル-1-ペンテン）、ポリイソブレン、ポリイソブチレン、天然ゴム、ポリ（メチルメタクリレート）、他のポリメタクリレート、ポリアクリレート、（アクリレート/メタクリレート）コポリマー、ポリスチレン、（スチレン/アクリロニトリル）コポリマー、ビスフェノールAポリカーボネート、他のポリカーボネート、芳香族ポリエステルカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、非晶質ポリアリレート、ナイロン6、ナイロン66、他のポリアミド、ポリアラミド、ポリエーテルケトン、ポリオキシメチレン、ポリオキシエチレン、ポリウレタン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフッ化ビニリデン、およびシクロオレフィン（コ）ポリマー、分子量分布 $M_w/M_n \geq 2$ 。

【0054】特定の溶融特性を得るために、本発明による複数のポリマーを互いにブレンドすることもできる。

【0055】以下の実施例に示したガラス転移温度(T_g)はDSC（示差走査熱量計）により加熱速度 $20^\circ\text{C}/\text{分}$ で測定された。示された粘度数はDIN53728法により測定された。反応生成物の分子量分布(M_w/M_n)および分子量(M_w)はゲル透過クロマトグラフィーにより測定された。

【0056】実施例1

攪拌機付きの清浄な乾燥した 1.5 dm^3 の重合反応器を窒素で、次いでエチレンでフラッシュし、トルエン中の85容量%ノルボルネン溶液 576 ml を装填した。

【0057】次いで攪拌下に反応器を 70°C に維持し、6バールのエチレン（ゲージ圧）を注入した。

【0058】トルエン中のメチルアルミノキサン溶液（MAO溶液）（凝固点降下法により測定した分子量 $1,300 \text{ g}/\text{mol}$ のメチルアルミノキサン 10.1 重量%） 20 cm^3 を反応器に計量装入し、混合物を 70°C で15分間攪拌し、その間エチレンの圧力を後続注入により6バールに維持した。これと平行して、 60 mg の α -シメチルシリル-ビス（1-インデンル）ジルコニウムジクロリドをトルエン中のメチルアルミノキサン溶液（濃度および特性については上記参照） 10 cm^3 に溶解し、15分間放置することにより予備活性化した。次いでこのコンプレックスの溶液を反応器に計量装入した。次いで攪拌下に（ 750 rpm ） 70°C で重

合を行い、その間エチレンの圧力を後続注入により6バールに維持した。

【0059】触媒を添加したのち、15分間間隔で50mlの試料を反応媒質からエアロックを通して採取した。

【0060】試料は100cm³のイソプロパノール（停止剤；反応の停止）を入れた攪拌容器中へ速やかに排出された。混合物を2dm³のアセトンに滴加し、10分間攪拌し、次いで懸濁したポリマー固体を濾別した。

*10 【0063】

試料	触媒添加後の 時間 (分)	ガラス 転移温度 (℃)	Mw (g/mol)	Mw/Mn
A	15	162	2.06×10^4	1.7
B	30	161	3.25×10^4	2.2
C	45	159	3.95×10^4	2.2
D	60	158	4.57×10^4	2.5

実施例2

実施例1と同様に操作し、ただし下記のパラメーターを変更した：

反応温度： 20℃

※触媒量： 240mg

サンプリング：10分毎

試料の特性を表2に示す。

※ 【0064】

試料	触媒添加後の 時間 (分)	ガラス 転移温度 (℃)	Mw (g/mol)	Mw/Mn
E	10	140	1.67×10^4	1.1
F	20	143	2.83×10^4	1.1
G	30	143	3.99×10^4	1.1
H	40	144	4.88×10^4	1.1

実施例3

実施例1と同様にして54gのポリマーを製造した。ただし下記の重合条件の選択において実施例1と異なっていた：

- 用いたノルボルネン溶液の濃度：27%；
- エチレン圧：3バール；
- 触媒：フルオレニル-シクロペンタジエニル-ジフェニルカルビル-ジルコニウムジクロリド；
- 触媒量：10mg；
- メチルアルミノキサラン溶液の量：20ml；
- 反応時間：30分。

【0065】得られたポリマーはガラス転移温度141

℃、 1.63×10^5 のMwおよび2.0の分子量分布Mw/Mnを示した。

【0066】実施例4

実施例1と同様に重合を行った。500mgのrac-ジメチルシリル-ビス(1-インデニル)ジルコニウムジクロリドを含むMAO溶液40cm³を触媒溶液として用いた。6℃でエチレンゲージ圧4バールにおいて30分間重合を行った。3.8gの生成物が得られた。ガラス転移温度は122℃であった。2,540g/モルの分子量Mwおよび1.15の分子量分布Mw/MnがGPCにより認められた（実施例1および2と同様）。

【0067】実施例5

21

実施例4と同様に重合を行った。重合は20℃でエチレンゲージ圧4バールにおいて10分間行われた。10.4gの生成物が単離された。ガラス転移温度は142℃であった。分子量Mwは7,240g/モル、分子量分布Mw/Mnは1.10であった。

【0068】実施例6

実施例3によるポリマー2.4gおよび実施例4によるポリマー0.6gを147gのトルエンに溶解し、次いでアセトンを徐々に滴加することにより沈殿させた。沈殿した物質を次いで80℃の乾燥オープン内で1日間乾燥させた。こうして得られたポリマーブレンドは、加熱速度20℃/分のDSCにより測定したガラス転移温度138℃を示した。

【0069】実施例7

実施例3によるポリマー4.8gおよび実施例5によるポリマー1.2gを、ハーク社により供給されるレオミック*

22

※ス600計量ニーダー内で60rpmの速度において225℃で15分間混練した。こうして得られたブレンドは透明であり、加熱速度20℃/分のDSCにより測定したガラス転移温度141℃を示した。

【0070】実施例8

実施例3、6および7による材料から225℃で15分間の圧縮成形により、直径25mmの円形圧縮成形ディスクを製造した。圧縮成形ディスクはすべて無色透明であった。これらの材料の加工性を評価および比較するために、こうして得られた圧縮成形ディスクを用いて粘度ETAを測定した。このために用いた装置はレオメトリックス動的スペクトロメーターRDS2であった。測定はディスクの形状につき、270℃で2種類の周波数において行われた。測定結果を表3に示す。

【0071】

試料の表示 実施例No.	粘度 ETA (Pa. s)	
	周波数 1	周波数 2
	1 rad/s	2 rad/s
3	6.41×10^3	2.63×10^3
6	2.47×10^3	1.09×10^3
7	2.67×10^3	1.15×10^3

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得た試料Aの特性を示すグラフであり、横軸は分子量、縦軸は分子量分布を表す。

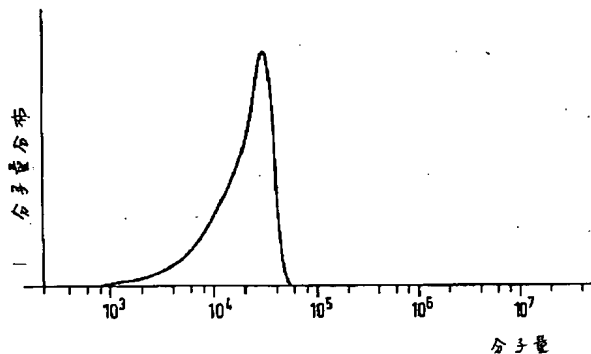
【図2】実施例1で得た試料Bの特性を示す同様なグラフである。

※【図3】実施例1で得た試料Cの特性を示す同様なグラフである。

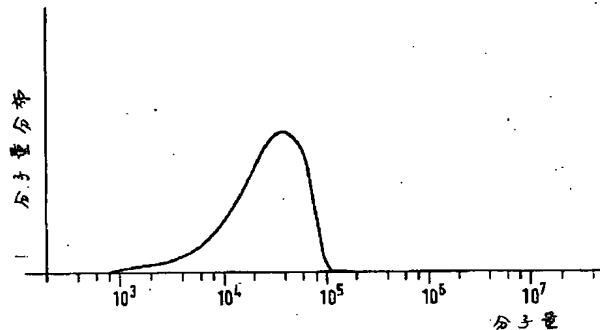
30 【図4】実施例1で得た試料Dの特性を示す同様なグラフである。

※

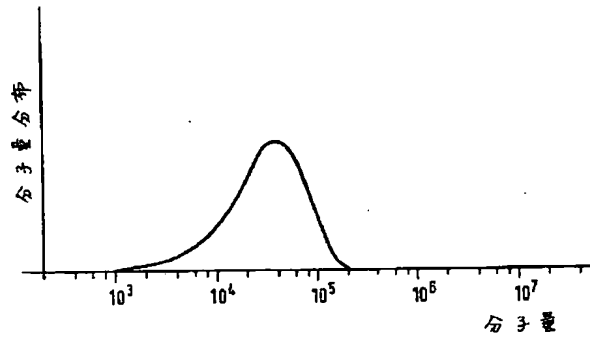
【図1】



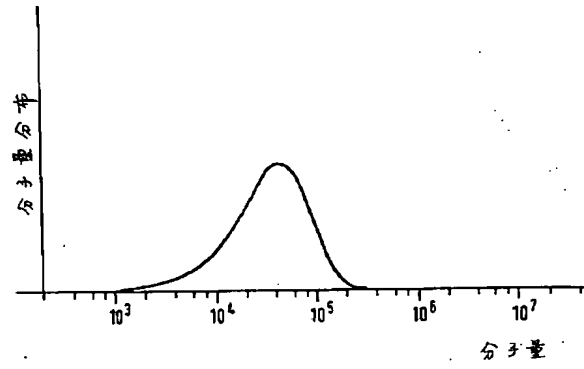
【図2】



【図3】



【図4】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.